



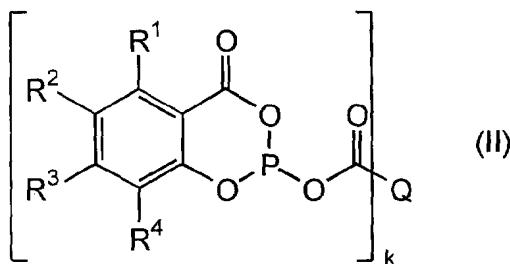
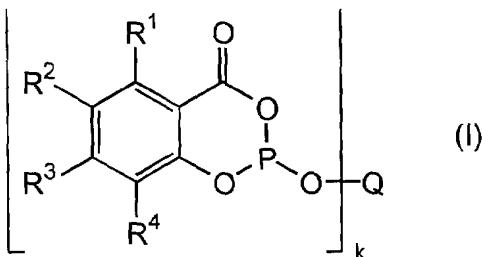
⑯ Aktenzeichen: 101 40 083.7  
⑯ Anmeldetag: 16. 8. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 27. 2. 2003

⑯ Anmelder:  
Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

⑯ Erfinder:  
Schmutzler, Reinhard, Prof. Dr., 38304  
Wolfenbüttel, DE; Neda, Ion, Dipl.-Chem. Dr., 38102  
Braunschweig, DE; Kunze, Christine, Dipl.-Chem.,  
38533 Vordorf, DE; Börner, Armin, Prof. Dipl.-Chem.  
Dr., 18059 Rostock, DE; Selent, Detlef, Dipl.-Chem.  
Dr., 10318 Berlin, DE; Borgmann, Cornelia,  
Dipl.-Chem. Dr., 45657 Recklinghausen, DE; Hess,  
Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE; Wiese,  
Klaus-Diether, Dipl.-Chem. Dr., 45721 Haltern am  
See, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Neue Phosphitverbindungen und deren Metallkomplexe  
⑯ Es werden Phosphite gemäß Formel I oder II



und deren Metallkomplexe, die Herstellung sowie die Verwendung der Phosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, beschrieben.

# DE 101 40 083 A 1

## Beschreibung

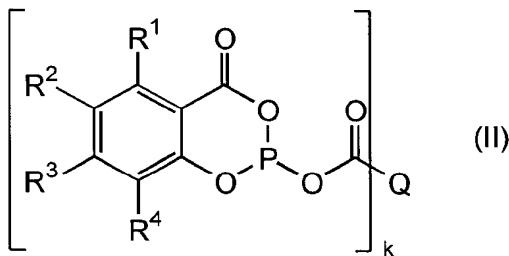
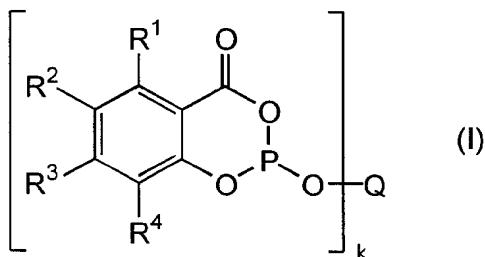
- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphite und deren Metallkomplexe, die Herstellung, sowie die Verwendung der Phosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen.
- 5 [0002] Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reichereren Aldehyden ist als Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und 10 ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996.
- 15 [0003] Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt werden unterschiedliche Katalysatorsysteme verwendet. Arbeitet man mit Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich  $\alpha$ -Olefine bei niedrigeren Drücken hydroformylieren. Als phosphorhaltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen.
- 20 [0004] US-A-4,694,109 und US-A-4,879,416 betreffen Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht.
- [0005] In WO-A-95/30680 werden zweizähnige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, beschrieben.
- 25 [0006] Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in US-A-4,169,861, US-A-4,201,714 und US-A-4,193,943 als Liganden für Hydroformylierungen offenbart.
- [0007] Der Nachteil von zweizähnigen Phosphinliganden ist die relativ aufwendige Herstellung. Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen.
- 30 [0008] Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig hydroformylierte Verbindungen gering. Aus EP-A-0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.
- [0009] Rhodium-Bisphosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden 35 verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur in geringem Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP-A-0 214 622 oder EP-A-0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.
- 40 [0010] Der Literatur zufolge sind die Rhodiumkomplexe dieser Liganden äußerst aktive Hydroformylierungskatalysatoren für  $\alpha$ -Olefine. In US-A-4,668,651, US-A-4,748,261 und US-A-4,885,401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen  $\alpha$ -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal hydroformylierten Produkten umgesetzt werden können. In US-A-5,312,996 werden zweizähnige Liganden dieses Typs auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt.
- 45 [0011] Obgleich die genannten Bisphosphite gute Komplexliganden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, neuartige leicht herstellbare Phosphite zur weiteren Verbesserung ihrer Wirksamkeit beispielweise in der Hydroformylierung zu entwickeln.
- [0012] Es wurde überraschend gefunden, dass neue Phosphite der allgemeinen Strukturformel I oder II,

50

55

60

65



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>9</sup>, -COR<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>9</sup>, -SOR<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -N=CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

oder benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromaticisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromaticisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;

Q ein k-bindiger substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei aliphatische Anteile von Q Sauerstoff, Schwefel- und/oder Stickstoff enthalten können,

k mindestens 2 ist und die Bedeutung von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, und R<sup>4</sup> in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedlich sein können, geeignete Komplexliganden sind. Wenn die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedliche Bedeutung haben, so handelt es sich um ein unsymmetrisches Phosphit.

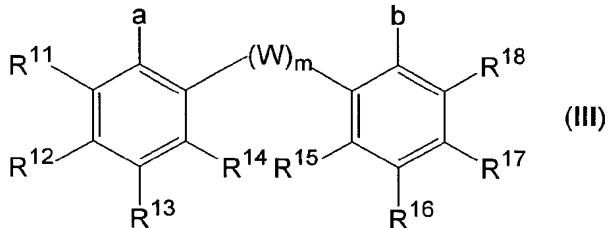
[0013] Gegenstand der Erfindung sind auch Komplexe der Phosphitliganden mit einem Metall der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und deren Herstellung.

[0014] Weiterhin ist die vorliegende Erfindung auf die Verwendung der Phosphite bzw. der Phosphitmetallkomplexe in der Katalyse, vorzugsweise in der homogenen Katalyse, insbesondere bei der Hydroformylierung von Olefinen, gerichtet.

[0015] Weitere Aspekte der Erfindung sind ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sowie ein Verfahren zur Herstellung der Phosphitliganden.

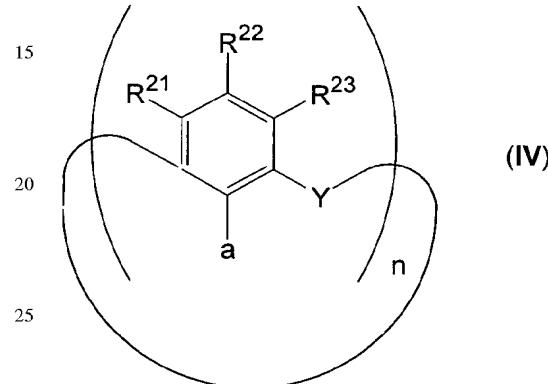
[0016] In bevorzugten Phosphiten gemäß Formel I oder II bilden mindestens zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromaticisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromaticisch-aliphatisches Ringsystem, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromaticischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>9</sup>, -COR<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>9</sup>, -SOR<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> oder -N=CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, substituiert ist, wobei R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und M wie zuvor definiert sind.

[0017] In den Phosphiten nach Formel I oder II ist Q bevorzugt ein zwei- bis vierbindiger Rest. Beispielsweise kann Q eine allgemeine Struktur gemäß Formel III aufweisen,



# DE 101 40 083 A 1

- worin  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  wie  $R^1$  bis  $R^4$  in Anspruch 1 oder 2 definiert sind,  $W$  der zweiwertige Rest  $CR^{19}R^{20}$  ist, wobei  $R^{19}$  und  $R^{20}$  wie  $R^9$  und  $R^{10}$  definiert sind,  $m = 0-1$  und die Positionen  $a$  und  $b$  die Anknüpfpunkte darstellen. Benachbarte Reste  $R^{11}$  bis  $R^{18}$  können zusammen analog zu  $R^1$  bis  $R^4$  in Formel (I) oder (II) ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden. Vorzugsweise ist das Ringsystem mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^9$ ,  $-COR^9$ ,  $-CO_2R^9$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^9$ ,  $-SO_2R^9$ ,  $-SOR^9$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^9R^{10}$ ,  $-NR^9R^{10}$  oder  $-N=CR^9R^{10}$ , substituiert, wobei  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $M$  wie zuvor definiert sind.
- [0018] Andere Beispiele für  $Q$  sind ein Phenyl-, Naphthyl-, ein Bisarylrest, ein Rest eines Diphenylethers oder ein Calix[n]aren-Rest der allgemeinen Struktur gemäß Formel IV:



- worin  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ , und  $R^{23}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^{24}$ ,  $-COR^{24}$ ,  $-CO_2R^{24}$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^{24}$ ,  $-SO_2R^{24}$ ,  $-SOR^{24}$ ,  $-SO_3R^{24}$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_3R^{24}R^{25}$ ,  $-NR^{24}R^{25}$  und  $-N=CR^{24}R^{25}$ , wobei  $R^{24}$  und  $R^{25}$  wie  $R^9$  und  $R^{10}$  definiert sind und  $M$  ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, oder benachbarte Reste  $R^{21}$  bis  $R^{23}$  zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;  $Y$  der zweiwertige Rest  $CR^{24}R^{25}$  oder  $CR^{24}R^{25}-O-CR^{24}R^{25}$  ist;  $n = 3-6$  ist und die Positionen  $a$  die Anknüpfpunkte darstellen oder für  $OR^{24}$  stehen, wobei  $R^{24}$  und  $R^{25}$  wie oben definiert sind.

[0019] Repräsentative Phosphitliganden gemäß der Formel I oder II sind:

40

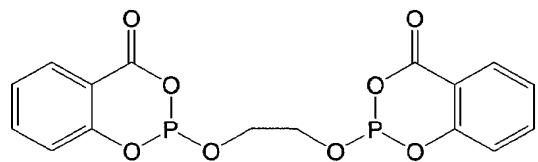
45

50

55

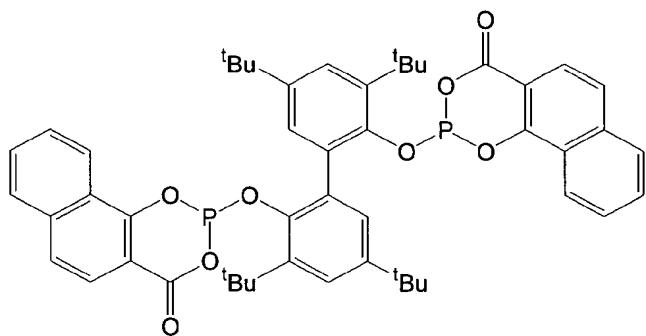
60

65



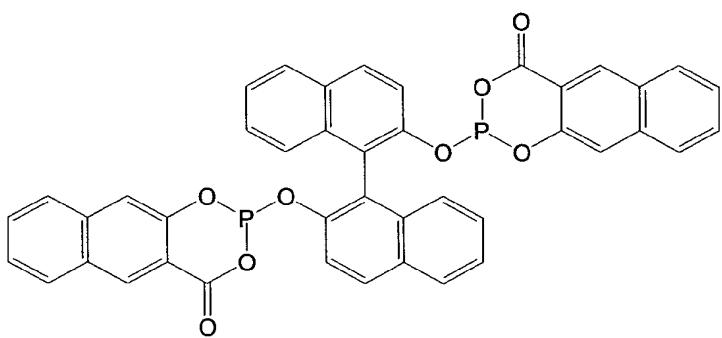
(A)

5



(B)

10



(C)

15

20

25

30

35

40

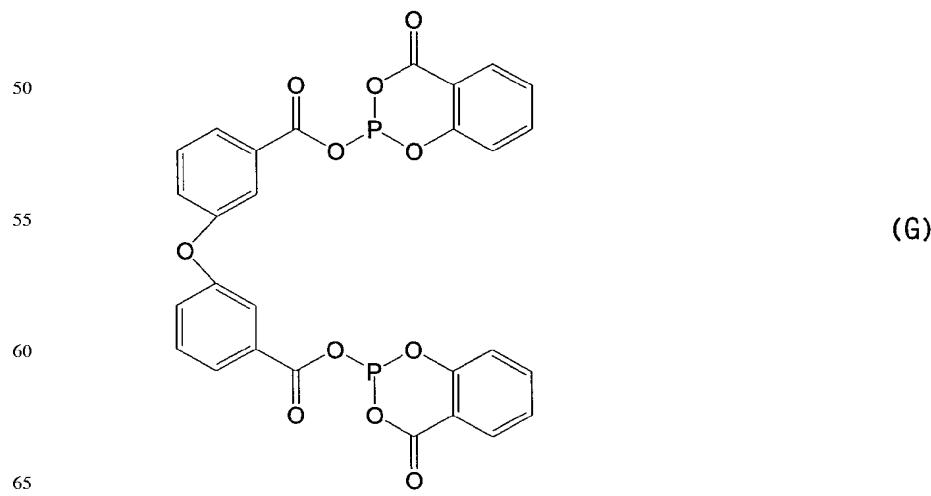
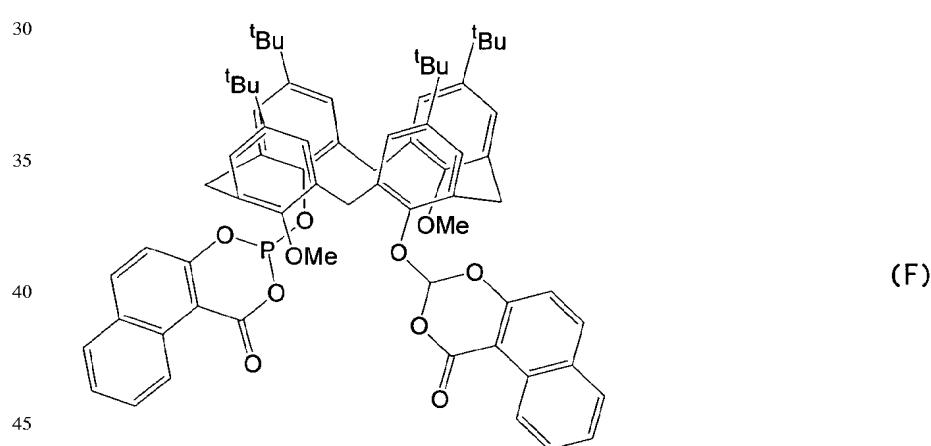
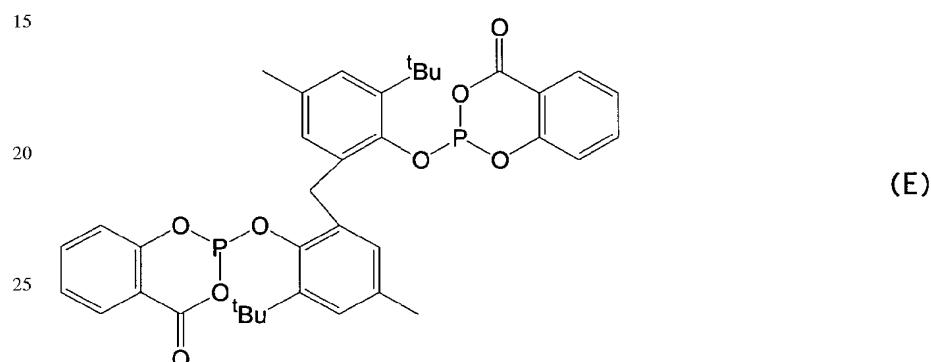
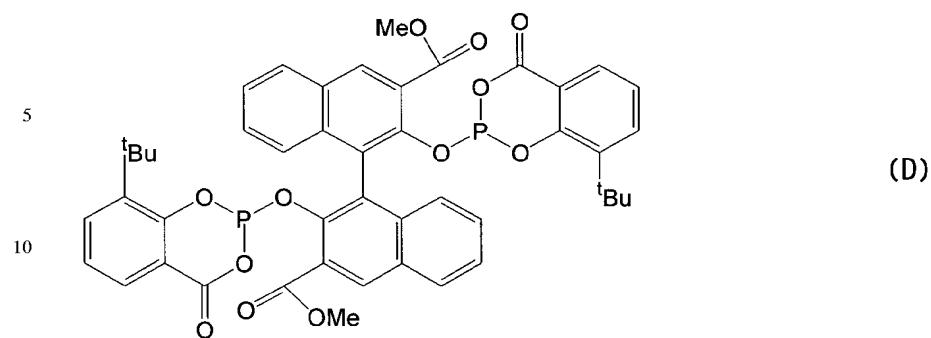
45

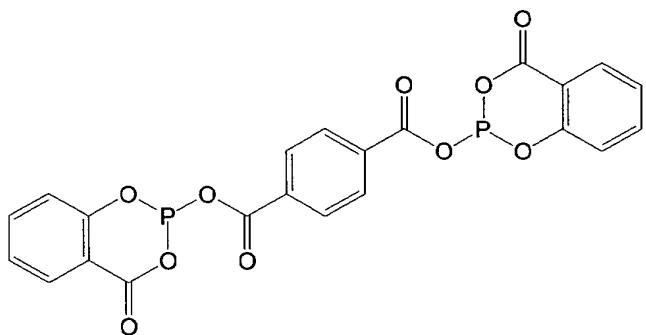
50

55

60

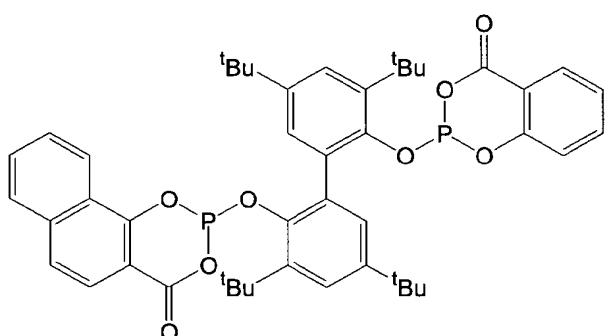
65





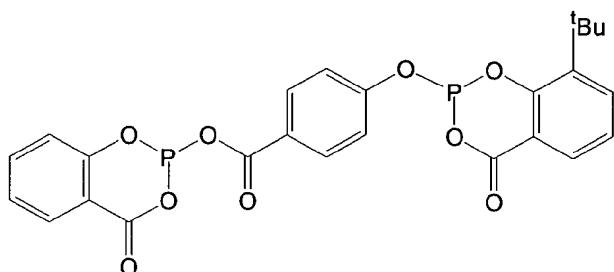
(H)

5



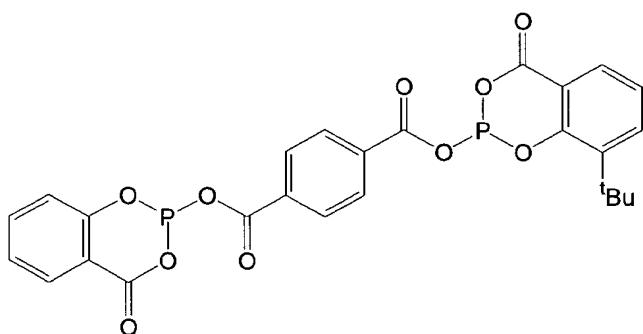
(I)

10



(K)

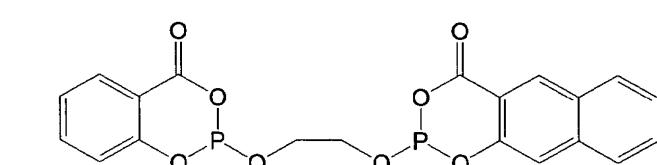
15



(L)

20

25



(M)

30

35

40

45

50

55

60

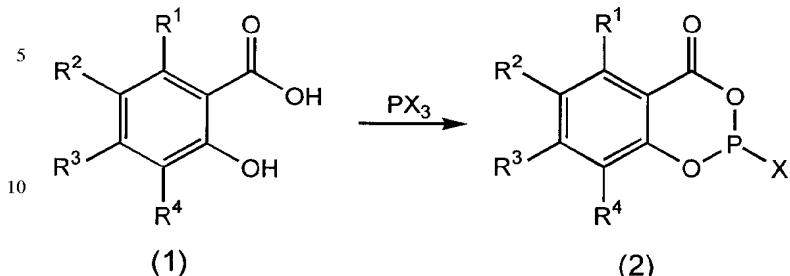
[0020] Bei den Beispielen (I) bis (M) handelt es sich um unsymmetrische Phosphite.

[0021] Die Phosphite zur erfahrungsgemäßen Verwendung können durch eine Folge von Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Carbonsäuren und/oder  $\alpha$ -Hydroxyarylcabsonsäuren, bei denen Halogenatome am Phosphor gegen Sauerstoffgruppen ausgetauscht werden, hergestellt werden. Eine von mehreren Möglichkeiten zur Herstellung der erfahrungsgemäßen Phosphite ist der folgende Syntheseweg für Bisphosphite:

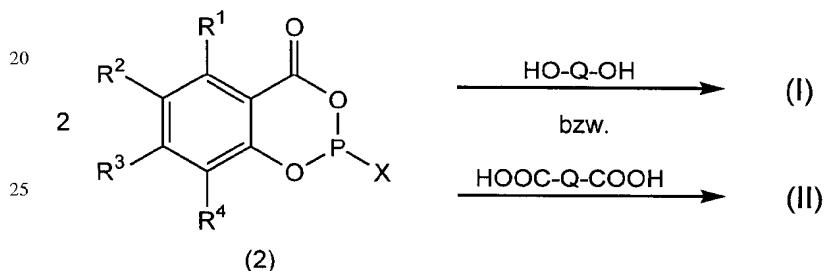
[0022] In einem ersten Schritt wird eine  $\alpha$ -Hydroxyarylcabsonsäure (1) mit einem Phosphortrihalogenid  $\text{PX}_3$ , wie etwa

DE 101 40 083 A 1

$\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PJ}_3$ , vorzugsweise Phosphortrichlorid  $\text{PCl}_3$ , in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, zu einem Halogendioxaphosphorinon (2) umgesetzt.



- [0023]** In einem zweiten Reaktionsschritt wird aus dem Halogendioxaphosphorinon (2) durch Reaktion mit einem Diol ( $\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$ ) bzw. einer Dicarbonsäure ( $\text{HOOC}-\text{Q}-\text{COOH}$ ) in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, das gewünschte Phosphit (I) bzw. (II) erhalten.



- 30 [0024] Die Reste  $R^1$  bis  $R^4$  und  $Q$  haben die zuvor angegebenen Bedeutungen.

[0025] Bei der Synthese von unsymmetrischen Bisphosphiten werden im ersten Reaktionsschritt zwei unterschiedlich substituierte Chlordioxaphosphorinone (2a) und (2b) hergestellt, bei denen mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in (2a) und (2b) unterschiedliche Bedeutung hat und die dann im zweiten Reaktionsschritt nacheinander mit dem Diol bzw. der Dicarbonsäure in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, umgesetzt werden.

[0026] Da die eingesetzten Diole bzw. Dicarbonsäuren und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nichtprotische Lösungsmittel, die weder mit den Diolen bzw. Dicarbonsäuren noch mit den Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ether wie Diethylether oder MTBE (Methyltertiärbutylether) oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

[0027] Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen entsteht Halogenwasserstoff, der durch zugegebene Basen gebunden wird. Beispielsweise werden dafür tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidon, eingesetzt. Teilweise ist es auch sinnvoll, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

45 [0028] Die Phosphite sind geeignete Liganden zur Komplexierung von Metallen der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Die Komplexe können ein oder mehrere Phosphitliganden und gegebenenfalls weitere Liganden enthalten und sind als Katalysatoren geeignet, vorzugsweise bei der homogenen Katalyse. Beispiele für geeignete Metalle sind Rhodium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium, Osmium, Chrom, Molybdän und Wolfram. Insbesondere mit Metallen der 8., 9. oder 10. Gruppe können die resultierenden Komplexe als Katalysatoren für Hydroformylierungs-, Carbonylierungs-, Hydrierungs- und Hydrocyanierungsreaktionen verwendet werden, besonders bevorzugt sind Rhodium, Kobalt, Nickel, Platin und Ruthenium. Beispielsweise ergeben sich in Hydroformylierungsreaktionen besonders bei Einsatz von Rhodium als Katalysatormetall hohe katalytische Aktivitäten. Die Katalysatormetalle kommen in Form von Salzen oder Komplexen zum Einsatz, im Falle von Rhodium z. B. Rhodiumcarbonyle, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ( $\text{acac}$  = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat.

[0029] Aus den erfundungsgemäßen Phosphitliganden und dem Katalysatormetall bildet sich unter Reaktionsbedingungen die aktive Katalysatorspezies für die homogene Katalyse, etwa bei der Hydroformylierung bei Kontakt mit Synthesegas ein Carbonylhydridophosphit-Komplex. Die Phosphite und gegebenenfalls weitere Liganden können in freier Form zusammen mit dem Katalysatormetall (als Salz oder Komplex) in die Reaktionsmischung gegeben werden, um die aktive Katalysatorspezies *in situ* zu erzeugen. Es ist weiterhin auch möglich, einen Phosphitmetallkomplex, der die o. g. Phosphitliganden und das Katalysatormetall enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Diese Phosphitmetallkomplexe werden hergestellt, indem man das entsprechende Katalysatormetall der 4. bis 10. Gruppe in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit dem Phosphitliganden umsetzt.

[0030] Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können phosphorhaltiger Liganden, vorzugsweise Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Phosphinitne eingesetzt werden.

[0031] Beispiele für solche Liganden sind:

Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylph-

phosphan, Tri-(1-naphthyl)phosphan. Tribenzylphosphan, Tri-n-butylphosphan, Tri-t-butylphosphan.  
 Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit. Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit. Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sind sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP-A-155 508, US-A-4,668,651, US-A-4,748,261, US-A-4,769,498, US-A-4,774,361, US-A-4,835,299, US-A-4,885,401, US-A-5,059,710, US-A-5,113,022, US-A-5,179,055, US-A-5,260,491, US-A-5,264,616, US-A-5,288,918, US-A-5,360,938, EP-A-472 071, EP-A-518 241 und WO-A-97/20795 beschrieben werden, geeignete Liganden.

Phosphonite: Methylidethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Aryreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden, die in WO-A-98/43935, JP-A-09-268152 und DE-A-198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-199 54 721 und DE-A-199 54 510 beschrieben sind.

[0032] Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US-A-5,710,344, WO-A-95/06627, US-A-5,360,938 oder JP-A-07-082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Aryreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin und Diphenyl(ethoxy)phosphin.

[0033] Die erfindungsgemäßen Phosphite bzw. Phosphitmetallkomplexe können in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, zu den entsprechenden Aldehyden eingesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Phosphitkomplexe mit Metallen der 8. Nebengruppe als Katalysator-Vorläufer verwendet.

[0034] Im Allgemeinen werden 1 bis 500 mol, vorzugsweise 1 bis 200 mol, bevorzugter 2 bis 50 mol des erfindungsgemäßen Phosphits pro mol Metall der 8. Nebengruppe eingesetzt. Frischer Phosphitligand kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten.

[0035] Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

[0036] Die mit den erfindungsgemäßen Phosphiten bzw. den entsprechenden Metallkomplexen durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen erfolgten nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben. Die Oleinverbindung(en) wird (werden) in Gegenwart des Katalysators mit einem Gemisch aus CO und H<sub>2</sub> (Synthesegas) zu den um ein C-Atom reichereren Aldehyden umgesetzt.

[0037] Die Reaktionstemperaturen für ein Hydroformylierungsverfahren mit den erfindungsgemäßen Phosphiten bzw. Phosphitmetallkomplexen als Katalysator liegen vorzugsweise zwischen 40°C und 180°C und bevorzugter zwischen 75°C und 140°C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen vorzugsweise 1–300 bar Synthesegas und bevorzugter 10–64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H<sub>2</sub>/CO) im Synthesegas beträgt vorzugsweise 10/1 bis 1/10 und bevorzugter 1/1 bis 2/1.

[0038] Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukten (Olefinen und Synthesegas) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

[0039] Aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes besitzen die erfindungsgemäßen Phosphite eine geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

[0040] Die Edukte für die Hydroformylierung sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C=C-Doppelbindung. Sie können geradkettig, verzweigt oder von cyclischer Struktur sein und auch mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Beispiele sind Propen; 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Isobuten, Butadien, Mischungen der C<sub>4</sub>-Olefine; C<sub>5</sub>-Olefine wie 1-Penten, 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1; C<sub>6</sub>-Olefine wie 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C<sub>6</sub>-Oleングemisch (Dipropen); C<sub>7</sub>-Olefine wie 1-Hepten, weitere n-Heptene, 2-Methyl-1-hexen, 3-Methyl-1-hexen; C<sub>8</sub>-Olefine wie 1-Octen, weitere n-Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C<sub>8</sub>-Oleングemisch (Dibuten); C<sub>9</sub>-Olefine wie 1-Nonen, weitere n-Nonene, 2-Methyloctene, 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C<sub>9</sub>-Oleングemisch (Tripropen); C<sub>10</sub>-Olefine wie n-Decene, 2-Ethyl-1-octen; C<sub>12</sub>-Olefine wie n-Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C<sub>12</sub>-Oleングemisch (Tetrapropen oder Tributen), C<sub>14</sub>-Olefine wie n-Tetradecene, C<sub>16</sub>-Olefine wie n-Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C<sub>16</sub>-Oleングemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Oleengemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher C-Zahl. Ebenfalls können Olefine oder Oleengemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden, eingesetzt werden, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten werden oder die über Methathesereaktionen oder Telomerisationsreaktion zugänglich sind.

[0041] Bevorzugte Edukte sind allgemein  $\alpha$ -Olefine wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, sowie Dimere und Trimere des Butens (Dibuten, Di-n-butene, Di-iso-butene, Tributen).

[0042] Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

[0043] Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem

Reaktor über die Gasphase möglich.

[0044] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

Beispiele

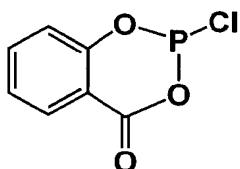
5

[0045] Bei allen Beispielen wurde mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

10

Chlorverbindung A

15

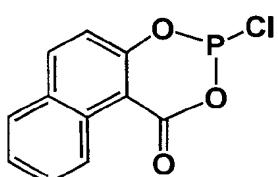


20

[0046] Chlorverbindung A (2-Chlor-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on) wurde von Fa. Aldrich, Taufkirchen, bezogen und verwendet wie geliefert.

Chlorverbindung B

25



30

[0047] Die Darstellung der Chlorverbindung B erfolgte ausgehend von 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure in Anlehnung an BE 667036, Farbwerke Hoechst AG, 1966; Chem. Abstr. 65 (1966) 13741d. Die nachfolgende Synthesebeschreibung verdeutlicht das Vorgehen:

Umsetzung von 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure mit Phosphortrichlorid

35

[0048] In einem sekurierten 250 ml Schlenkrohr werden 9.22 g (0,049 mol) 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure, 200 ml getrocknetes Toluol und 0.48 g (0,005 mol) N-Methyl-2-pyrrolidinon vorgelegt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 10.14 g (0,073 mol) Phosphortrichlorid zugegeben. Nach Anschluß des Schlenkrohres an eine Abgasleitung mit einem Gasdurchflussmesser wird die Reaktionsmischung vorsichtig auf 95°C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 11.01 g (44.6 mmol), entsprechend 91.0% der Theorie.

$^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol-D<sub>8</sub>): δ 150.9 ppm.

45

50

55

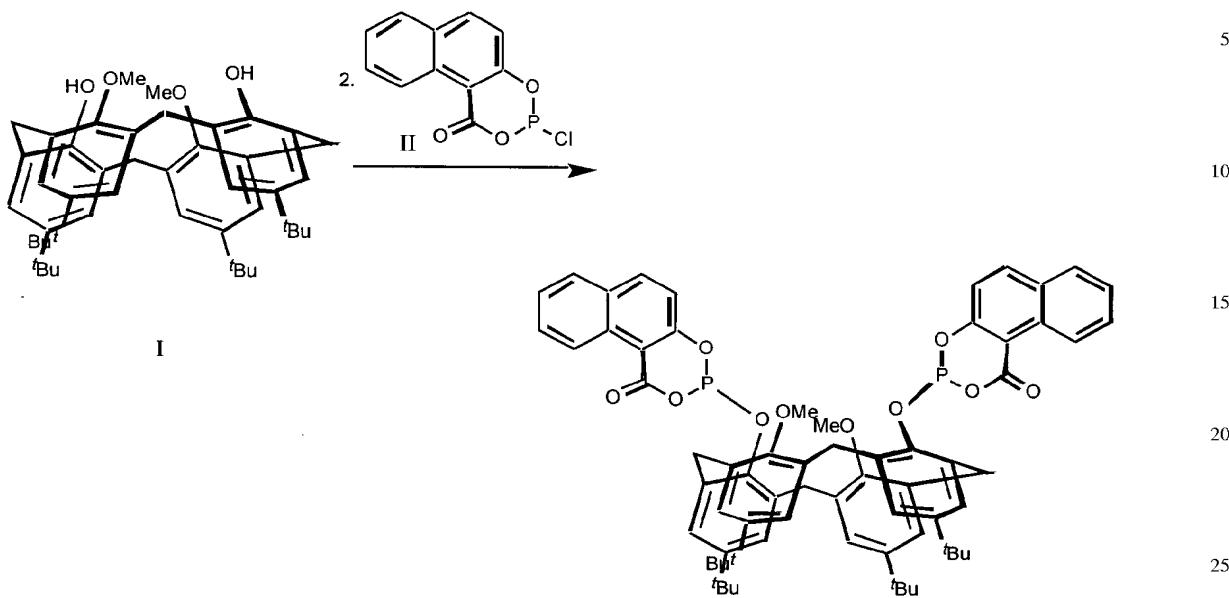
60

65

# DE 101 40 083 A 1

Herstellung von Calix[4]aren-bis-0-acylphosphit 1 (Diastereomerengemisch)

1. BuLi, THF



[0049] 1.85 ml einer Lösung von n-Butyllithium (1.6 mol/l, 2.96 mmol) in Hexan wurde langsam bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.0 g (1.48 mmol) p-tert-Butyl-bis-dimethoxycalix[4]aren I, gelöst in 40 ml THF gegeben. Die resultierende Lösung wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 0.75 g (2.96 mmol) von 3-Chlor-2,4-dioxa-3-phosphaphenanthren-1-on II, gelöst in 5 ml THF, über eine Kanüle hinzugetropft. Eine Farbänderung von farblos zu gelblich erfolgte nach vollendeter Zugabe. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man rohes Bisphosphit 1 als gelben Feststoff. Das Produkt wurde gereinigt durch Lösen in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Filtration durch Celite® Kieselgur-Filterhilfe. Nach Einengen der Lösung bei 50°C wurde 1 als gelblicher luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.24 g (1.26 mol, 85%);  
m.p. 278°C.

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (400.1 MHz):  $\delta$  = 0.51 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.53 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.92 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.95 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.10 (d, 4 H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 12.8$  Hz, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 3.11 (d, 4 H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 3.68 (s, 6 H, O-CI<sub>3</sub>); 3.73 (s, 6 H, O-CI<sub>3</sub>); 4.26 (d, 4 H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, Ar-CI<sub>2</sub>-Ar); 4.35 (d, 4 H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 12.8$  Hz, Ar-CI<sub>2</sub>-Ar); 6.11 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, Ar-H); 6.13 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, Ar-H); 6.38 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, Ar-H); 6.42 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, Ar-H); 6.55 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, Ar-H); 6.62 (d, 2 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, Ar-H); 6.63 (d, 4 H,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, Ar-H); 7.07–7.88 (m, 20 H, Naph-H); 8.96 (d, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, Naph-H); 8.99 (d, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, Naph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (100.6 MHz):  $\delta$  = 30.48 (s, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 30.66 (s, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.30 (s, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.33 (s, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 32.06 (s, 4 C, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 32.10 (s, 4 C, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 33.82 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.84 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.85 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.87 (s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 61.01 (s, 2 C, O-CH<sub>3</sub>); 61.28 (s, 2 C, O-CH<sub>3</sub>); 118.49 (s, 4 C, Naph-C); 124.79–129.50 (m, 40 C, Ar-C and Naph-C); 129.87–146.21 (m, 48 C, Ar-C<sub>quart.</sub> and Naph-C<sub>quart.</sub>).

$^{31}\text{P-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (81.0 MHz):  $\delta$  = 102.3, 103.5, 104.1, 104.6.

EI-MS, m/z (%): 1108 (4) [M]<sup>+</sup>; 892 (5) [M + H - R]<sup>+</sup>; 675 (50) [M - 2 R]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse:

C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub> (1109.25)

berechnet:

C 73.63; H 6.36; P 5.58;

gefunden:

C 70.13; H 6.37; P 5.30.

## Hydroformylierung von 1-Octen unter Verwendung von Calix[4]aren-bis-0-acylphosphit 1

[0050] Die Hydroformylierungen wurden in einem Buddeberg-200 ml-Autoklaven mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung und Begasungsrührer durchgeführt. Der Autoklav wurde unter Argonatmosphäre mit 10 ml einer 0.604 mM Lösung des Rhodiums in Form von [Rh(1,5-cyclooctadien)acac] (acac = Acetylacetonat-Anion) als Katalysatorvorstufe, 5 ml Toluol als GC-Standard und den entsprechenden Mengen an THF und Calix[4]aren-bis-0-acylphosphit 1 befüllt. In die Druckpipette wurden 15 ml 1-Octen eingespeist. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung betrug 56 ml. Nach Austausch der Argonatmosphäre durch Spülen mit Synthesegas (CO/H<sub>2</sub> 1 : 1) wurde das Rhodium-Ligand-Gemisch unter Rühren (1500 U/min) bei einem Synthesegasdruck von 30–33 bar auf 100 bzw. 120°C aufgeheizt. Bei Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 40 bzw. 50 bar erhöht und während der ge-

# DE 101 40 083 A 1

samtens Reaktionsdauer über einen Druckregler konstant gehalten. Nach der Zugabe des Olefins wurde der Gasverbrauch mittels eines Hitec-Gasdurchflussmessers der Fa. Bronkhorst (NL) registriert. Die Reaktionsdauer der Hydroformylierungsversuche betrug jeweils 3 h. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entspannt und mit Argon gespült. 2 ml der Autoklavenlösung wurden mit 10 ml Pentan versetzt und gaschromatographisch analysiert, wobei keine nachweisbare Olefinhydrierung und Alkoholbildung detektiert wurde.

Tabelle 1

Hydroformylierung von 1-Octen

Molverhältnis Rh:Bisphosphit	Ausbeute [Mol%]	$C_9$ - Aldehyde insge- samt, davon	gerad- kettiger $C_9$ - Aldehyd	verzweigte $C_9$ -Aldehyde			$n/iso$ [Mol%]
				$n\text{-}C9$ [Mol%]	$i\text{-}C8$ [Mol%]	$i\text{-}C7$ [Mol%]	
1:1	83.3	53.4	35.1	7.3	4.2	1.15	
1:2	85.4	58.9	34.0	5.0	2.1	1.43	
1:10	46.0	59.2	39.0	1.5	0.3	1.45	

$n\text{-}C9$  = Nonanal

$i\text{-}C8$  = 2-Methyloctanal

$i\text{-}C7$  = 2-Ethylheptanal

$i\text{-}C6$  = 2-Propylhexanal

$n/iso$  = Verhältnis von Nonanal/Summe aller verzweigten  $C_9$ -Aldehyde.

45

Patentansprüche

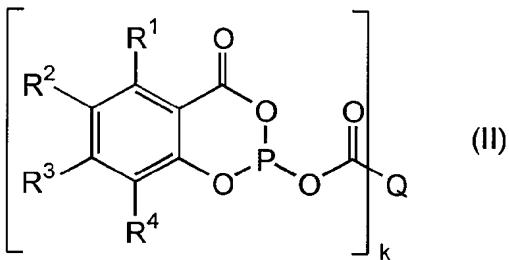
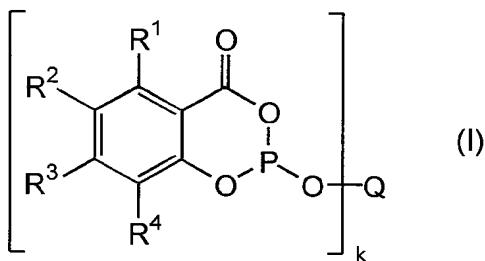
1. Phosphite gemäß Formel I oder II

50

55

60

65



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>9</sup>, -COR<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>9</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -SOR<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -N=CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

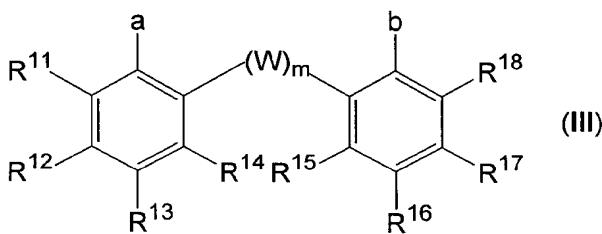
oder benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;

Q ein k-bindiger substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, gemischt aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, gemischt aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, heteroaromatischer, gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei aliphatische Anteile von Q Sauerstoff, Schwefel- und/oder Stickstoff enthalten können,

k mindestens 2 ist und die Bedeutung von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedlich sein können.

2. Phosphit nach Anspruch 1, wobei mindestens zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>9</sup>, -COR<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>9</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -SOR<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, oder -N=CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, substituiert ist, wobei R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und M wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Phosphit nach Anspruch 1 oder 2, wobei Q ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel III



ist und R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> wie R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in Anspruch 1 oder 2 definiert sind, W der zweiwertige Rest CR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>, wobei R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> wie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> definiert sind, m = 0-1 und

die Positionen a und b die Anknüpfungspunkte darstellen.

4. Phosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Q ein Calix[n]arenrest gemäß Formel IV

5

10

15

20

25

30

35

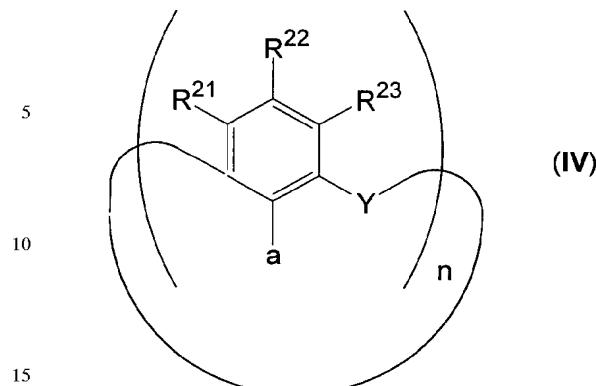
40

45

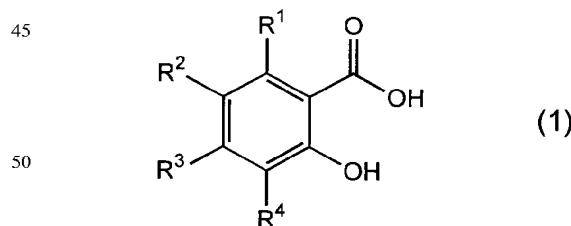
55

60

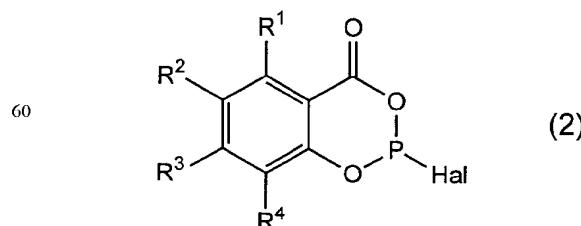
65



ist, wobei R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, und R<sup>23</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>24</sup>, -COR<sup>24</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>24</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>, -SOR<sup>24</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>24</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>, -NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>, -N=CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>, wobei R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> wie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> definiert sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,  
oder benachbarte Reste R<sup>21</sup> bis R<sup>23</sup> zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;  
25 Y der zweiwertige Rest CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup> oder CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>-O-CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup> ist,  
n = 3-6 ist und  
die Positionen a die Anknüpfungspunkte darstellen oder für OR<sup>24</sup> stehen, wobei R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> wie oben definiert sind.  
5. Phosphitmetallkomplex, enthaltend ein Metall der 4.. 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und ein oder mehrere Phosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.  
30 6. Phosphitmetallkomplex nach Anspruch 5, wobei das Metall Rhodium, Platin, Palladium, Kobalt oder Ruthenium ist.  
7. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der Katalyse.  
35 8. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der homogenen Katalyse  
9. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.  
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei weitere phosphorhaltige Liganden anwesend sind.  
11. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Phosphitmetallkomplex  
40 nach Anspruch 5 oder 6.  
12. Verfahren zur Herstellung eines Phosphits nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend  
(a) Umsetzung einer α-Hydroxyarylcabsonsäure gemäß Formel (I)



mit PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> oder PI<sub>3</sub> in Gegenwart einer Base unter Ausbildung eines Halogendioxaphosphorinons gemäß Formel (2), wobei Hal = Cl, Br oder I, und



(b) Umsetzung des Halogendioxaphosphorinons (2) in Gegenwart einer Base mit  
(i) einem Diol HO-Q-OH, um ein Phosphit gemäß Formel (I) zu erhalten, oder  
(ii) einer Dicarbonsäure HOOC-Q-COOH, um ein Phosphit gemäß Formel (II) zu erhalten,

# DE 101 40 083 A 1

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> und Q wie in Anspruch 1 definiert sind.

13. Verfahren zur Herstellung eines Phosphits nach Anspruch 12, wobei in Schritt (a) zwei unterschiedlich substituierte Halogendioxaphosphorinone (2a) und (2b) synthetisiert werden, die dann in Schritt (b)(i) nacheinander mit einem Diol oder in Schritt (b)(ii) nacheinander mit einer Dicarbonsäure umgesetzt werden, um ein unsymmetrisches Phosphit zu erhalten.

5

14. Verfahren zur Herstellung eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6, umfassend die Umsetzung eines Metalls der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit einem Phosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**